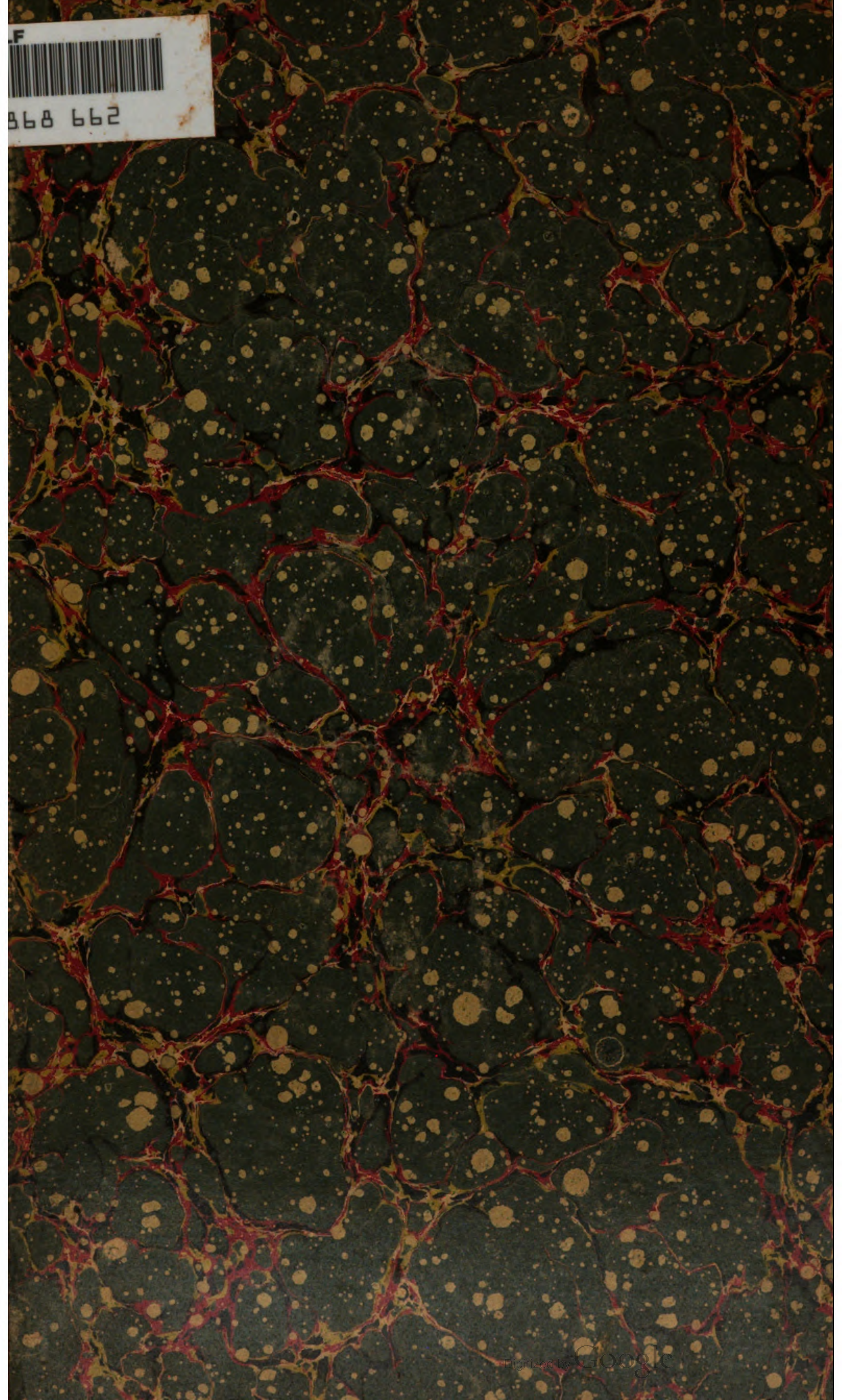


Ueber Kondensationsprodukte der Phenylparaconsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Fakultät zu Marburg

vorgelegt von

Franz Hupp-Heltmann,
aus Ehringhausen, Kr. Lippstadt.

MARBURG.
C. L. Pfeil'sche Universitäts-Buchdruckerei.
1888.



Einleitung.

Das Hauptstreben der heutigen wissenschaftlichen Chemie zielt vor allem dahin, über die wichtigsten chemischen Verbindungen einen sicheren Aufschluss hinsichtlich der chemischen Konstitution zu erhalten. Wie man nun auf dem Gebiete der Mathematik von dem Einzelnen zu dem Zusammengesetzten aufsteigt und durch direkte Schlussfolgerungen aus Bekanntem und bereits Festgestelltem das noch unbekannte Gebiet weiter aufschliesst, neue Gesetze entwickelt und immer neue Aufgaben löst, so führt auch auf dem Gebiete der Chemie diese synthetische Methode im allgemeinen sicherer zur Aufklärung über die chemische Konstitution, als analoge Reaktionen und Derivate oder analytische Untersuchungen. Von diesem Gesichtspunkte aus muss also die Ausführung synthetischer Methoden zur Erlangung neuer oder bereits bekannter Körper eine Hauptaufgabe der Chemie bleiben. Solche Synthesen werden namentlich da von besonderem Interesse sein, wo es sich um Aufklärung komplicierter Körper handelt, die ja nicht allein in der Natur vorhanden sind, sondern vielfach bei den chemischen Prozessen erhalten werden.

Unstreitig sind nun jene Körperklassen in der Chemie die kompliciertesten, in welchen man nach den heutigen gut begründeten Ansichten eine ringförmige Schliessung annimmt.

Nachdem man nun schon seit langer Zeit solche Körper mit 6, 10, 14 Kohlenstoffatomen kannte, war es nicht mehr zweifelhaft, dass auch solche mit 5, 9 u. s. w. Kohlenstoffatomen bestehen konnten, in denen ausser einem 6 atomigen Ring noch ein solcher mit 3 u. s. w. Atomen vorhanden war. Dies war um so

wahrscheinlicher, nachdem das Indol als eine Verbindung erkannt war, in welcher neben einem Benzolring noch ein 3 atomiger Ring bestand, der sich aus zwei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom zusammensetzte.

Diese Körperklasse gewann nun um so mehr an theoretischer Wichtigkeit, als es gelang, auf synthetischem Wege diese Körper zu erhalten. Es bedarf nur des Hinweises auf die synthetische Bildungsweise des Indols aus der nitro-Zimmtsäure u. s. w. In ein neues Stadium traten indessen diese Untersuchungen, als es gelang, durch Wasserstoff- und Wasserabspaltung zu dem Indol und dessen Derivaten zu kommen, sodass seitdem viele solche Zusammenschliessungen bekannt geworden sind. Hier brauche ich nur an die Bildung aus den Anilinen, wie z. B. aus dem Aethylenditolylamin und aus Oxalorthotoluid [1]) mittels Zinkstaub zu erinnern, ferner an die Bildung des Phenylindols aus Bezyliden-o-toluidin [2]). In neuester Zeit sind dann noch zwei Synthesen von Indolderivaten bekannt geworden, die ich noch erwähnen möchte. Es sind das jene von Nietzky aus Anilin und Monobromacetaldehyd nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CHO \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ \\ CH \end{matrix} > CH + HBr + H_2O$$

und von Hinsberg [3]), aus Naphtylamin und dem Glyoxal als schweflichsaures Natriumsalz, die sich durch nachfolgende Formel ausdrücken lässt:

$$C_{10}H_7NH_2 + \begin{matrix} C < \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C < \begin{matrix} SO_3Na \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ \\ CH \end{matrix} > C - SO_2ONa + H_2O + HSO_3Na$$

1) Ber. Bd. XIV. R. 751.

2) Ber. XVIII. 1370.

3) Ber. XX.

Dies geht mit HCl über in $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}NH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right>CO$ Naphtoxindol.

Es liess sich nun voraussehen, dass nach analogen Reaktionen auch solche Körper entstehen mussten, die statt des N Atoms ein 9tes Kohlenstoffatom enthielten. Nachdem Perkin[1]), indem er Bromide auf die Natrium-Verbindungen hatte einwirken lassen, eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Körper mit beliebig viel ringartig geschlossenen Kohlenstoffatomen speciell in der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigsäure hatte kennen gelehrt, unternahm Bayer[2]) in Gemeinschaft mit Perkin einen solchen Kohlenwasserstoff, den sie wegen seiner nahen Beziehung zum Indol und Naphtalin „Indonaphten" nennen wollten, darzustellen, gelangten auch durch Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Natriummalonsäureaether zu einer Hydrindonaphtenmonocarbonsäure, stellten indessen ein eigentliches Indonaphten nicht dar. Dieses darzustellen gelang aber meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Zincke[3]), der aus Dichlor-β-naphtochinon das Phenylendichloracetylenketon = Dichlorketoindonaphten von folgender Formel:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ \\ CCl\end{matrix}\right>\!\!\!=\!CCl$$

in Gemeinschaft mit Fröhlich erhielt, welches als eigentliches und erstes Indonaphten betrachtet werden muss.

Kurz darauf fand Dr. Roser[4]) eine Synthese des Indonaphtens durch Wasserabspaltung, welche er auf Derivate der Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, sowie auf die von den letztern sich ableitenden Ketonsäuren ausdehnen zu können glaubte. Es gelang ihm die Darstellung des Dibromketoindonaphtens aus der Dibromzimmtsäure, dessen Bildungsweise folgende Gleichung ausdrückt:

---

1) Ber. XVI. 208.

2) Ber. Bd. XVII. 122.

3) Ber. Bd. XX. 1265.

4) Ber. Bd. XX. 1273 und 1574.

$$C_6H_5-CBr=CBr-COOH-H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}CO \diagdown \\ \\ CBr \diagup\!\!\!\diagup\end{matrix}CBr$$

und die Darstellung von α-Methylhydrindonaphten-β-carbonsäure aus dem Benzylacetessigaether nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH-H_2O= \\ C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\diagdown \\ \\ C \diagup\!\!\!\diagup\end{matrix}\begin{matrix}\\ C-COOH \\ -CH_3\end{matrix}\quad\begin{matrix}\gamma\\ \beta\\ \alpha\end{matrix}\end{array}$$

sodass die Analogie mit den Indolsynthesen augenscheinlich war.

Bei diesen Versuchen über Indonaphtensynthesen hatte Dr. Roser auch die Phenylparaconsäure, welche von Fittig [1]) und Jayne zuerst dargestellt worden war, in den Bereich seiner Experimente gezogen und gefunden, dass sie mit concentrierter Schwefelsäure reagierte, was schon früher von Erdmann [2]) konstatiert, aber nicht näher berücksichtigt war. Da wahrscheinlich eine Wasserabspaltung stattgefunden hatte, so glaubte Dr. Roser, dass auch aus ihr ein Indonaphtenderivat entstehen würde, wie es nachfolgende Gleichung ausdrückt:

$$C_6H_5-\underset{O}{\underset{|}{CH}}-\overset{\diagup COOH}{CH}-\underset{CO}{\underset{|}{CH_2}}-H_2O=$$

(O—CO verbunden)

Phenylparaconsäure

$$C_6H_4\overset{\diagup CO \diagdown}{-}\underset{O}{\underset{|}{CH}}-CH-\underset{CO}{\underset{|}{CH_2}}$$

(O—CO verbunden)

Diese Reaktion war im angedeuteten Sinne deshalb wahrscheinlich, weil in den Laktonsäuren im allgemeinen die Laktongruppe die stabilere ist, eine Abspaltung des Hydroxyls aus dem

---

1) Annalen. Bd. 216. p. 108 pp.

2) Annalen. Bd. 228. p. 177 pp.

Carbonyl deshalb eher erwartet werden konnte, als eine Entnahme des Sauerstoffs aus der Laktongruppe. Zieht man indessen inbetracht, dass aus der Phenylparaconsäure durch Abspaltung von CO_2 die Isophenylcrotonsäure entsteht und diese sich leicht zu β-Naphtol condensiert [1]), so musste man der Möglichkeit Rechnung tragen, dass eine ähnliche Condensation auch ohne Abspaltung von Kohlensäure eintreten konnte, wodurch dann natürlich ein Naphtalinderivat sich bilden würde.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Phenylparaconsäure näher untersucht und den Gang der Untersuchung in den nachfolgenden Blättern niedergelegt. Zur besseren Uebersicht teile ich die Abhandlung ein in den Experimentellen und den Theoretischen Teil; dabei habe ich den ersteren genetisch geordnet, damit man die Schwierigkeiten, mit welchen ich im Laufe der Untersuchung zu kämpfen gehabt habe, besser übersehen und die aus den Resultaten gezogenen Schlüsse leichter kontrollieren kann.

---

1) Annalen. Bd. 217. p. 242 pp. und Berichte. Bd. VVI. p. 48 pp.

Experimenteller Teil.

Die Phenylparaconsäure wurde nach der Vorschrift von Fittig und Jayne[1]) dargestellt und zwar, weil es auf Gewinnung dieser Säure besonders ankam, indem ein Gemisch von Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid zu gleichen Molekülen auf dem Wasserbade etwa 30 Stunden erwärmt wurde. Die Ausbeute war eine relativ gute. Leider war es mir nicht möglich, die Abänderungen dieser Darstellungsweise, welche Hugo Erdmann angewandt hat, näher kennen zu lernen, da ich dessen Inaugural-Dissertation nicht erlangen konnte. Der Schmelzpunkt der reinen krystallisierten Säure lag bei 99°.

I. Einleitende Versuche.

Ein Teil der so dargestellten Säure wurde mit dem 10fachen Gewichte concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bei einer Temperatur bis 70° solange erwärmt, bis sich der Geruch nach schweflicher Säure bemerkbar machte. Um zu konstatieren, ob eine Abspaltung von Kohlensäure dabei stattfand, wurde ein trockner, kohlensäurefreier Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet, welcher nachher durch Barytwasser strich. Dasselbe zeigte fast keine Trübung, sodass die Abspaltung von Kohlensäure nicht erfolgte; auch war eine sonstige Gasentwicklung nicht zu bemerken. Die Flüssigkeit, welche sich durch Lösen der Phenylparaconsäure in Schwefelsäure anfangs hellroth gefärbt hatte, färbte sich immer

[1]) Annalen. Bd. 116. p. 100 pp.

dunkler, sodass sie fast schwarz wurde. Das Auftreten von schweflicher Säure erfolgte nach etwa 10 Minuten. Man liess nun erkalten und schüttete die Flüssigkeit in viel Wasser, wobei sich ein voluminöser Niederschlag bildete. Dieser abgesaugt, löste sich anfangs in Alkohol, fiel darauf aber in feinen, gelben Nadeln wieder aus, während der Alkohol sich tief roth färbte und noch einen Teil des Körpers in Lösung behielt, der mit Wasser gefällt werden konnte. Eine zweite Probe ergab bei gleicher Behandlung dieselben Resultate und aus der alkoholischen Lösung krystallisierte nach Zusatz von Wasser ein Körper in feinen gelben Nadeln, der nochmals umkrystallisiert den konstanten Schmelzpunkt 156° zeigte.

Die Analyse dieses Produktes lieferte folgende Zahlen:

0,151 gr angewandte Substanz ergab
0,3644 gr Kohlensäure und
0,0716 gr Wasser.

Daraus berechnen sich:

$$C = 65,81\ \%$$
$$H = 5,27\ \text{"}$$
$$O = 28,92\ \text{"},$$

welche Zahlen der Zusammensetzung:

$$C = 21$$
$$H = 18$$
$$O = 7$$

entsprochen hätten, für welche sich berechnen:

$$C = 65,97\ \%$$
$$H = 4,71\ \text{"}$$
$$O = 29,32\ \text{"},$$

sodass durch Zusammentritt von zwei Molekülen Phenylparaconsäure und Austritt von Formaldehyd dieselbe hätte entstanden sein können. Indessen war diese Umsetzung nicht wahrscheinlich, sondern es musste eine Wasserabspaltung und damit ein Körper von der empirischen Formel:

$C_{11}H_8O_3$ oder
$C_{22}H_{16}O_5$

vermuthet werden. Für erstere Verbindung aber berechnen sich:

$C = 70,21\ \%$
$H = 4,57$ „ ;

für letztere dagegen:

$C = 67,00\ \%$
$H = 4,59$ „ .

Für beide stimmte also die Analyse sehr wenig. Viele Versuche, bei welchen die Temperatur bis 80^0 gesteigert wurde, führten zu immer mehr oder weniger verschiedenen Körpern. Bei einem Versuche erhielt ich indessen eine in Alkohol leicht lösliche Substanz, die in feinen gelben Nadeln ausfiel, bei 198^0 schmolz, aber sofort wieder erstarrte und zum zweiten Mal bei 227^0 schmolz, was, wie sich später zeigen wird, auf die Anhydridbildung bei 198^0 deutete. Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2096 gr Substanz ergab 0,5326 CO_2 und 0,0984 H_2O.

$C = 69,32\ \%$
$H = 5,22$ „ ,

welche annähernd mit der Formel: „$C_{11} H_8 O_3$“ übereinstimmte. Es gelang indessen nicht, eine vollkommene reine Substanz zu erhalten, da sie sich schwer umkrystallisieren liess.

Diese Substanz wurde nun aetherificiert, indem ich in die alkoholische Lösung bis zur Sättigung Salzsäuregas einleitete, mit Wasser ausfällte, filtrierte und aus Alkohol umkrystallisierte. Ich erhielt so in der That einen neuen Körper, der nach verschiedenem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 163^0 zeigte und dessen Analyse ergab:

0,1525 gr Substanz ergab 0,4013 CO_2 und 0,0789 H_2O.

$C = 71,74\ \%$
$H = 5,75$ „ ,

sodass ein Aether der Säure $C_{11} H_8 O_3$ von der Formel $C_{13} H_{12} O_3$ vorliegen musste, für welchen sich berechnen:

$C = 72,22\ \%$
$H = 5,55$ „ .

Diese Verbindung zeigte beim Verseifen ein so merkwürdiges

Verhalten, indem sie heiss verseift und mit Salzsäure gefällt vollständig verharzte, dass es noch zweifelhaft bleiben musste, ob wirklich ein Aether vorlag.

Die Beobachtungen, welche beim Erhitzen der Phenylparaconsäure gemacht worden waren, liessen vermuthen, dass die Umwandlung nur eine allmähliche war und dass, da bei höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen der Geruch nach schwefliche Säure sich bemerkbar machte, leicht eine Oxydation stattfinden musste, sodass mehrere Einwirkungsprodukte entstehen konnten. Es wurde deshalb versucht, ob die Phenylparaconsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure reagierte. Nach etwa dreistündigem Stehen und Einschütten in Wasser resultierte stets die Phenylparaconsäure unverändert. Erst nachdem die Lösung zwei bis drei Tage lang bei mittlerer Tagestemperatur von 15 bis 18° gestanden hatte, hatte sie sich dunkelroth gefärbt und nunmehr fiel beim Eintragen in Wasser ein gelber Körper krystallinisch aus, der nicht mehr Phenylparaconsäure war.

Dieser wurde, nachdem er abgseaugt war und da eine Reinigung der Substanz sehr erforderlich schien, zuerst mit Aether ausgezogen, um die harzigen Bestandteile zu entfernen; nach mehrmaligem Auszug hinterblieb eine etwas röthlich gefärbte Masse, während sich aus dem Aether nach dem Abdestillieren ein tiefgelber Körper mit dem Schmelzpunkt 236 — 240° abschied. Das zurückgebliebene Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 227 — 243°. Vor allem kam es auf die Feststellung dieses Rohproduktes an. Dasselbe wurde mit Alkohol am Rückfluss mehrere Stunden gekocht; es hinterblieb ein gelbes Pulver. Die Lösung abfiltriert und den überschüssigen Alkohol abgedampft, krystallisierte aus derselben eine Substanz in feinen gelben Nadeln, die sich zu warzenähnlichen Gruppen vereinigten und nach dem Abfiltrieren zu goldglänzenden Schuppen zusammen legten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ergab sie den konstanten Schmelzpunkt 160°. Die Analysen ergaben übereinstimmende Zahlen und zwar:

	I.	II.	III.
C =	71,46	71,27	71,42 %
H =	5,75	6,03	5,76 „ .

Trotzdem liess sich aus denselben keine einfache mit der Phenylparaconsäure genetisch zusammenhängende Formel berechnen, zumal nicht vermuthet werden konnte, dass der Alkohol aetherificierend beim blossen Kochen eingewirkt hätte. Es wurde deshalb versucht, diesen Körper zu aetherificieren, indem in die alkoholische Lösung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet und am Rückfluss zur Vertreibung der Salzsäure einige Stunden gekocht wurde. Hierbei schieden sich röthlich gefärbte Nadeln ab mit dem Schmelzpunkte 243°. Dieselben Nadeln hatte ich schon früher bei einer Aetherificierung erhalten, die indessen etwas mehr gefärbt waren und den Schmelzpunkt 241° zeigten. Die Analysen des so erhaltenen Produktes ergaben:

	I.	II.
C =	73,08	73,11 %
H =	4,60	4,50 „ ,

welche Zahlen der Formel $C_{22} H_{14} O_5$ gut entsprachen, die erfordert:

C = 73,74 %
H = 3,91 h ,

sodass dasselbe das Anhydrid der Säure $C_{11} H_8 O_3$ sein konnte.

Vergleicht man hiermit die Zahlen der früheren Analysen, so deuten auch sie sämmtlich auf die Säure von der Formel:

$C_{11} H_8 O_3$

hin und war es deshalb wahrscheinlich, dass folgende Reaktionen stattgefunden hatten:

Bei der Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Phenylparaconsäure war primär die Säure $C_{11} H_8 O_3$ durch Wasserabspaltung entstanden. Diese Säure war nun durch Alkohol schon beim Kochen aetherificiert worden; der Aether war aber bei weiterer Behandlung mit Salzsäuregas wieder verseift, die Säure aber gleich anhydrisiert. Es kam deshalb vor allem darauf an nachzuweisen, dass eine Einwirkung des Alkohols stattgefunden hatte, zumal a priori diese Annahme ausgeschlossen schien, weil Analoga in der aromatischen Reihe der Säuren wenig beobachtet sind. Dagegen findet man ja eine solche leichte Aetherbildung bei den Fettkörpern öfter, wie z. B. bei der Oxalsäure, bei den verschiedenen

Weinsäuren etc., sodass diese Vermuthung auch in dieser Hinsicht der Stütze nicht entbehrt.

Deshalb behandelte ich eine neue Probe ebenso wie die letzte, wandte aber als Lösungsmittel nicht Alkohol, sondern Essigsäure an; es resultierte nunmehr eine Substanz, die bei 198^0 schmolz, sich also als die bereits früher erhaltene Säure $C_{11} H_8 O_8$, allerdings noch sehr verunreinigt, herausstellte. Diese mit Salzsäuregas aetherificiert, ohne dass am Rückflusskühler die Salzsäure vertrieben wurde, ergab einen Körper von genau den Eigenschaften, wie der, den ich bereits erhalten hatte und in welchen ich mit Recht den Aethylaether der vorgenannten Säure vermuthete, mit dem Schmelzpunkt 160^0, sodass die Einwirkung des Alkohols bei der vorletzten Operation ausser Zweifel stand. Es fragte sich nur, ob der Aether vielleicht deshalb sich leicht gebildet habe, weil Schwefelsäure der Substanz nach angehaftet hatte oder nur während des Kochens mit Alkokol. Dass unter dem Einfluss von wenig Schwefelsäure die Aetherbildung vor sich ging, bewies ich dadurch, dass ich einen kleinen Teil des aus Eisessig erhaltenen Rohproduktes mit ein paar Tropfen Schwefelsäure und mit Alkohol versetzte und etwa 5 Minuten erwärmte. Die Einwirkung war eine sofortige und bei Zusatz von Wasser fiel der Aether aus, der umkrystallisiert ebenfalls den Schmolzpunkt 160^0 zeigte. Aber auch beim blossen Kochen der Substanz mit Alkohol am Rückflusskühler entstand der Aether, sodass beide Faktoren bei der ersten Aetherificierung mitgewirkt hatten, da die Schwefelsäure sehr schwer vollkommen zu entfernen war.

Da die Analysen indessen nicht genau genug für den Aether der Säure $C_{11} H_8 O_8$ stimmten, die Substanzen daher noch unrein sein oder eine compliciertere Zusammensetzung haben mussten, so wurde jenes zweite Reaktionsprodukt erst der näheren Untersuchung unterworfen, was in gelben Nadeln zurückgeblieben war. Da es einen glatten Schmelzpunkt zeigte, sich aber schwer umkrystallisieren liess, weil es in allen Lösungsmitteln schwer löslich war, wurde zur Analyse geschritten, welche folgende Zahlen ergaben:

I.	0,145 gr Substanz	= 0,3482 gr CO_2	und	0,0495 H_2O
II.	0,1528 gr „	= 0,3652 „ „	„	0,0540 „
III.	0,1394 „ „	= 0,3420 „ „	„	0,0468 „

	I.	II.	III.
C =	65,51	65,19	65,20 %
H =	3,79	3,92	3,76 „ .

Die Zahlen sprachen für einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_6O_4$ oder $C_{11}H_8O_4$, welche erfordern:

	$C_{11}H_6O_4$	$C_{11}H_8O_4$
C =	65,35 %	64,70 %
H =	2,97 „	3,92 „ .

Die Ableitung dieser Formel aus der Phenylparaconsäure aber war folgendermassen zu denken:

Die anfangs gebildete Säure $C_{11}H_8O_3$ war durch eine weitere Reaktion mit Schwefelsäure oxydiert worden, indem zuerst nur H_2 weggenommen und dann Wasser aufgenommen war, oder es hatte eine einfache Sauerstoffaufnahme stattgefunden, was zu der Formel $C_{11}H_8O_4$ führen musste, während für die erste Formel eine Abspaltung von 2 H_2 und Wasseraufnahme oder von H_2 und Sauerstoffaufnahme möglich gewesen wäre. Diese Auffassung erklärte das Auftreten der schweflichen Säure; ausserdem wurde diese Substanz mehr oder weniger erhalten, je länger oder kürzer man die Phenylparaconsäure mit Schwefelsäure stehen liess.

Ehe ich indessen zur Feststellung dieser Thatsachen schritt, war mir daran gelegen, das in Aether lösliche Reaktionsprodukt näher zu untersuchen. Dasselbe löste sich nachher fast nicht mehr in Aether, dagegen ging es mit Alkohol teilweise in Lösung. Da der Schmelzpunkt nahe dem der Säure $C_{11}H_8O_4$ lag, so vermuthete ich diese darin, beim Aetherificieren erhielt ich aber so verschiedene Produkte, dass es ein Gemisch verschiedener Körper sein musste, worauf das Behandeln mit Alkohol schon hingedeutet hatte. Es zeigte sich nachträglich, dass es ein Gemisch der Säure $C_{11}H_8O_4$ und eines Körpers war, für welchen die Analysen auf die Formel $C_{11}H_6O_3$ hindeuteten.

Eine Trennung war deshalb mit Aether nur teilweise zu erzielen. Nach diesen Vorversuchen war der Weg gezeigt, der zu den eigentlichen Reaktionsprodukten führen musste.

II. Darstellung des ersten Reaktionprodukts.

Wollte man die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure vermeiden, so war vor allem Wärme und längere Einwirkung zu vermeiden. Ich schlug demgemäss folgenden Weg ein: Je 20 gr Phenylparaconsäure wurden mit der 10 fachen Menge concentrierter Schwefelsäure zwei Tage lang bei einer mittleren Tagestemperatur von 8^0 stehen gelassen, die Lösung in die 20 fache Menge Wasser geschüttet, dabei die Temperatur so niedrig erhalten, dass sie nicht über 15^0 stieg. Der ausgefällte schwach röthlich gefärbte Körper wurde rasch abgesaugt und sofort mit Aether einmal ausgeschüttelt, wobei derselbe schon krystallinisch wird und fast reines Anhydrid mit dem Schmelzpunkt 241^0 ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhöht sich der Schmelzpunnt auf 243^0 und man hat reines

Anhydrid der Säure $C_{11}H_8O_3$ als erstes Kondensationsprodukt von Schwefelsäure und Phenylparaconsäure.

Dasselbe krystallisiert aus Eisessig, worin es ziemlich schwer löslich ist, in kleinen Stäbchen mit dem Schmelzpunkt 243^0. Die Analyse ergab:

Aus 0,2502 gr Substanz 0,6739 gr CO_2 und 0,0913 gr H_2O.

C = 73,46 %
H = 4,05 „

früher bereits gefunden:

	I.	II.
C =	73,08	73,01 %
H =	4,60	4,50 „.

Es berechnen sich für $C_{22}H_{14}O_5$:

C = 73,74 %
H = 3,91 „.

Dasselbe ist in fast allen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich leicht in Alkali, indem es zuerst grün wird, dann mit tiefrother Farbe in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure die Säure $C_{11} H_8 O_8$ gefällt, welche sich schon an der Luft wieder in das Anhydrid verwandelt; mit Schwefelsäure oxydiert es sich zu dem Anhydrid der Säure $C_{11} H_8 O_4$, wie wir später sehen werden.

Die zugehörige

Säure $C_{11} H_8 O_8$

erhält man leicht aus dem Anhydrid, durch Lösen des letzteren in Alkali und Fällen mit Salzsäure. Löst man indessen in der Wärme und fällt in der Wärme mit Salzsäure, so verharzt sie fast vollständig. Krystallisiert erhält man sie am besten, wenn man die alkoholische Lösung verdunsten lässt. Sie bildet dann fast farblose Prismen, die den Schmelzpunkt 204° zeigen; jedoch scheint es, als ob sie sich mit dem Alkohol verflüchtigte, weil man stets nur wenige Kryställchen erhällt. In feinen Säulchen erhält man sie, wenn man den Methylaether mit einigen Tropfen Wasser längere Zeit am Rückfluss kocht. Dieselbe ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, fällt aber aus den meisten als Anhydrid wieder aus. In Alkali löst sie sich mit rother Farbe, ohne vorher grün zu werden, sofort auf und fällt unverändert mit HCl wieder aus. Mit Metallen giebt sie schwer lösliche Salze und zwar mit

Ba. gelb.
Ag. schmutzig gelb, sich rasch schwärzend.
Hg. „ „ „ „ „
Ca. gelb.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,148 gr Substanz = 0,364 CO_2 und 0,0658 H_2O.

C = 69,42 %
H = 5,11 „ ;

früher gefunden:

C = 69,32 %
H = 5,21 „ .

Es berechnen sich:

$$C = 70{,}21\ \%$$
$$H = 4{,}57\ \text{„} .$$

Der Aethylaether dieser Säure $C_{11} H_8 O_8 . C_2 H_4$

entsteht aus der Säure schon beim blossen Kochen mit Alkohol; aus dem Anhydrid gewinnt man ihn, indem man dieses in Schwefelsäure löst und nach und nach Alkohol zusetzt, die Lösung in eine überschüssige Menge Wasser schüttet und den abfiltrierten Niederschlag aus Alkohol krystallisiert. Ebenso entsteht er durch Einleiten von Salzsäuregas in Alkohol, worin das Anhydrid suspendiert ist Dasselbe löst sich dann allmählig und beim Einschütten der Lösung in Wasser fällt der Aether als gelber, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert aus Alkohol in zu Wärzchen vereinigten Nadeln krystallisiert, welche sich beim Abfiltrieren zu glänzenden Schuppen zusammenlegen. Schmelzpunkt 166 — 167°. Kocht man die mit Salzsäure gesättigte Lösung am Rückflusskühler, so fallen nach einiger Zeit scrwach röthlich gefärbte Nadeln aus, die das Anhydrid der Säure sind; ebenso scheidet sich der Anhydrid beim längeren Stehen des Aethers mit Alkohol aus. Die Verseifung gelingt mit Salzsäune am vollständigsten, wenn man einige Tropfen Wasser zusetzt. Mit absolut wasserfreiem Alkohol gelingt die Verseifung nicht. Mit Alkali verseift er sich leicht und vollständig; aus der Lösung fällt mit Mineralsäuren die Säure.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I	0,098 gr Substanz	= 0,2574 gr CO_2	und	0,0498 gr H_2O
II.	0,1680 gr „	= 0,4438 gr CO_2	und	0,0838 gr H_2O
III.	0,1784 gr „	= 0,4696 gr CO_2	und	0,0984 gr H_2O.

	I.	II.	III.
C =	71,63	72,04	71,81 %
H =	5,64	5,54	6,19 „;

früher bereits gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	71,74	71,27	71,46	71,42 %
H =	5,75	5,75	6,03	5,76 „.

Es berechnen sich:

$$C = 72{,}24\ \%$$
$$H = 5{,}55\ \text{„}.$$

Bei 100° bleibt das Gewicht des Methylaethers constant; erhitzt man ihn zum Schmelzen, so zerfällt er nur teilweise in das Anhydrid und den Alkohol.

0,2671 gr verloren bei 170° 0,0088 gr.

In dem Schmelzrückstand wurde das Anhydrid und der unveränderte Aether nachgewiesen.

Der Methylaether $C_{11}H_7O_3CH_3$

entsteht ebenso, wie der Aethylaether aus dem Anhydrid und der Säure selbst; beim Kochen der mit HCl Gas gesättigten Lösung zersetzt er sich fast vollkommen, weshalb folgende Darstellungsweise vorzuziehen ist:

Man löst das Anhydrid in H_2SO_4 und setzt unter schwacher Erwärmung allmählig Methylalkohol zu, schüttet nach dem Erkalten unter Umrührung die Lösung tropfenweise in eine überschüssige Menge Wasser, filtriert und krystallisiert aus Alkohol. Da er sehr leicht in Alkohol löslich ist, darf man nur geringe Mengen Lösungsmittel anwenden, wenn man eine Krystallisation erhalten will. Derselbe krystallisiert in feinen zu Wärzchen vereinigten Prismen, oder bei langsamer Verdunstung in kleinen Säulchen, die bei 175° schmelzen. Beim Stehen mit absolutem Alkohol verwandelt er sich allmählig in das Anhydrid; beim Kochen mit viel Wasser zersetzt er sich, mit wenigen Tropfen Wasser aber verseift er sich zur Säure. Ebenso wird er mit Alkali leicht verseift, aus welcher Lösung mit HCl die Säure resultiert.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1628 gr Substanz = 0,423 gr CO_2 und 0,0702 gr H_2O
II. 0,215 gr „ = 0,5566 gr „ „ 0,0983 gr H_2O.

	I.	II.
C =	70,88	70,61 %
H =	4,79	5,01 „.

Es berechnen sich:

$$C = 71{,}28\ \%$$
$$H = 4{,}95\ \text{„}.$$

Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf den Aethylaether der Säure $C_{11} H_8 O_3$.

Da nach der für die Säure festgestellten empirischen Formel ein Keton in derselben erwartet werden durfte, so lag es am nächsten, die Ketonnatur durch die Ketonreagentien festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der Aethylaether gewählt, derselbe in Alkohol gelöst und eine Lösung des salzsauren Hydroxylamins zugegeben. Eine Einwirkung war nicht zu bemerken, selbst dann nicht, als längere Zeit am Rückfluss gekocht war. Aus der Lösung krystallisierten nach dem Abdampfen die unveränderten Substanzen.

Nunmehr wurde Phenylhydrazin und zwar ebenfalls das HCl saure Salz in alkoholischer Lösung zu einer ebenfalls alkoholischen Lösung des Aethylaethers gegeben. Auch hier war keine Einwirkung bemerkbar und selbst nach längerem Kochen auf dem Wasserbade krystallisierten die Ausgangsprodukte wieder aus. Dasselbe war der Fall in essigsaurer Lösung; eine Probe der Säure in Alkali gelöst und mit einer Lösung von HCl Phenylhydrazin in Wasser, der essigsaures Natrium zugesetzt war, hatte ebenfalls keinen Erfolg, sodass von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen wurde.

Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid.

Besonders auffällig war es gewesen, dass die Anhydridbildung mit einer so grossen Leichtigkeit vor sich ging und fast überall da auftrat, wo die Säure mit Wasser stark anziehenden Flüssigkeiten behandelt wurde, eine Erscheinung, die bei einbasischen Säuren wenig bemerkt ist. Da sich diese Anhydridbildung durch eine compliciertere Struktur der Säure, etwa in folgender Weise hätte erklären lassen:

„Nimmt man an, dass die Säure folgende Zusammensetzung zeigt:

$$C_6 H_4 < \begin{array}{l} CO - CH_2 \\ \qquad\quad | \\ CH = C - COOH, \end{array}$$

wie sie sich leicht aus der Phenylparaconsäure durch Wasserabspaltung ergiebt, so hätten durch anfängliche Anlagerung von ein Molekül Wasser an zwei Moleküle Säure diese beiden letzteren zusammentreten können, aus welcher Vereinigung durch nunmehrige Abspaltung von zwei Molekülen Wasser ein dem Anhydrid gleich zusammengesetzter Körper entstand, wie es nachfolgende Formeln veranschaulichen mögen:

$$2\,C_6H_4<\begin{array}{l}CO - CH_2\\ \qquad\quad |\\ CH = C - COOH\end{array} + H_2O =$$

$$\begin{array}{rl} & CO - CH_2\\ C_6H_4< & \qquad\ |\\ & CH - CH - COOH\\ & \ |\\ & O\\ & \ |\\ & CH - CH - COOH\\ C_6H_4< & \qquad\ |\\ & CO - CH_2\end{array}$$

$$- 2\,H_2O =$$

$$\begin{array}{rl} & CO - CH_2\\ C_6H_4< & \qquad\ |\\ & CH - C = CO\\ & \ |\\ & O\\ & \ |\\ & CH - C = CO\\ C_6H_4< & \qquad\ |\\ & CO - CH_2\ ;\end{array}$$

liess man hierauf Ammoniak einwirken, so war es wahrscheinlich, dass ein Imidartiger Körper entstand;"

so wurde zur Darstellung dieser Stickstoffverbindung 1 gr des Anhydrids mit 20 gr alkoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre bis 145^0 erhitzt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck und enthielt eine rothe Flüssigkeit neben einer krystallisierten Masse. Die Stickstoffprobe zeigte, dass in der krystallisierten Masse ein stickstoffhaltiger Körper vorlag, während das aus der Lösung mit Wasser und Salzsäure gefällte Produkt

keinen Stickstoff enthielt, vielmehr den Anschein hatte, als ob der Aether der Säure, stark verunreinigt, vorliege.

Ein Versuch, die krystallisierte Masse umzukrystallisieren, schlug an der schweren Löslichkeit der Substanz fehl. Eine mit dem Rohprodukt vorgenommene Analyse zeigte nur

2,60 % Stickstoff,

sodass von einer Verfolgung der Resultate in dieser Beziehung Abstand genommen wurde.

Indessen hatte ich inzwischen auf andere Weise eine stickstoffhaltige Substanz des Anhydrids erhalten. Bei der Darstellung von Salzen (cfr. diese) erhielt ich durch Fällen mit $Ba\,Cl_2$ aus einer ammoniakalischen Lösung ein Salz, dessen Ba Analyse genaue Zahlen für das Salz des Imids ergaben, wie es folgende Formel ausdrückt:

$$\begin{array}{lllll}
 & CO - & CH_2 & & \\
C_6H_4 < & & | & & \\
 & CH = & C - & CO & \\
 & & & & > N\,Ba\,\frac{1}{2} \\
 & CH - & C - & CO & \\
C_6H_4 < & & | & & \\
 & CO - & CH_2. & &
\end{array}$$

Die Probe ergab auch einen Stickstoffgehalt des Bariumsalzes, allerdings konnten durch die Analyse nur 3,2 % Stickstoff nachgewiesen werden, sodass mit Sicherheit auf ein Imid noch nicht zu schliessen war.

Eine neue Probe des Anhydrids in Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, gab eine krystallinische Masse, die mit Alkali behandelt deutlich den Geruch nach Ammoniak gab. Eine Stickstoffanalyse dieser Substanz ergab:

4,01 % N.

Das Imid erfordert 3,6 % N, sodass eine solche Imidbildung wahrscheinlich, aber nicht sicher war. Leider musste ich von einer weiteren Verfolgung dieser interessanten Beobachtungen aus nicht näher darzulegenden Gründen Abstand nehmen.

Einwirkung von PCl_5 auf das Anhydrid.

War es nicht gelungen mit den Ketonreagentien das Vorhandensein einer Carbonylgruppe nachzuweisen, so gelang es vielleicht mit Phosphorpentachlorid. Das Anhydrid wurde daher, da eine Probe bei mässiger Temperatur noch keine Einwirkung zeigte, mit 4 Molekülen PCl_5 und wenig $POCl_3$ im zugeschmolzenen Rohr bis 142° kurze Zeit erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein bedeutender Druck, der augenscheinlich von Salzsäure herrührte. Die Substanz war fast vollständig verkohlt. Von einer zweiten Probe wurde abgesehen.

Reduction mit Natriumamalgam.

Ein gr des Anhydrids wurde in Essigsäure gelöst und nach und nach mit einer überschüssigen Menge Hg Na versetzt; nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und mit HCl versetzt. Es fiel ein Körper in weissen Flocken aus, der sich leicht in Alkohol löste, sich aber aus der Lösung nur unter Zersetzung wieder abschied, sodass von einer nähern Untersuchung Abstand genommen wurde.

Darstellung von Metallsalzen.

Wie schon erwähnt. gab die Säure sowohl wie das Anhydrid mit Metallsalzlösungen Niederschläge. Zur Feststellung der Basicität wäre es erwünscht gewesen, wenn neben den Aethern noch Salze hätten rein dargestellt werden können. Aus einer ammoniakalischen Lösung fiel mit Silbernitrat ein schmutzig-gelber Niederschlag, der sich an der Luft rasch schwärzte. Die trotzdem vorgenommene Analyse ergab:

20,17 % Ag,

während sich für das saure Silbersalz berechnen: 22,34 % Ag.

Es wurde nun versucht durch Fällung das Baryumsalz darzustellen. Aus einer alkoholischen Lösung des Anhydrids fiel nach Zusatz von Baryumchlorid ein gelber, voluminöser Niederschlag,

der rein ausgewaschen und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen für Ba lieferte:

I.	II.
18,06 %	19,23 %.

Es berechnen sich für das saure Baryumsalz der Säure: 15,45%, während das neutrale Salz 26,81 % Baryum erfordert.

Das Baryumsalz aus einer ammoniakalischen Lösung mit $BaCl_2$ gefällt und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet ergab 16,12 % Ba, eine Zahl, die genau für den Baryumgehalt des Imidsalzes stimmt, das erfordert 16,13 %, während das saure Baryumsalz wie bereits erwähnt, 15,45 % Ba erfordert. Die Stickstoffprobe des Salzes ergab einen Stickstoffgehalt, während die mit HCl aus dem Baryumsalz gefällte Substanz keinen Stickstoff mehr enthielt. Eine zweite Analyse desselben Salzes ergab indessen von der ersten so abweichende Zahlen, dass entweder eine reine Substanz nicht zu erhalten war, oder aber eine rasche Zersetzung angenommen werden musste.

Die Untersuchung musste ich leider wegen Mangel an Material einstellen, hoffe aber, dass ich dieselbe bald weiterzuführen imstande sein werde.

Oxydation des Anhydrids.

Um über die Konstitution der erhaltenen Produkte Aufschluss zu erhalten, wurde das Anhydrid mit der 50fachen Menge Wasser übergossen und nun so lange Kalilauge zugegeben, bis alles in Lösung war, darauf mit einer 5 %igen Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis die Färbung des Manganats auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwand, abfiltriert, nachdem einige Tropfen schweflicher Säure zugegeben waren, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug enthielt eine halbflüssige Substanz, die nach und nach erstarrte, mit dem Schmelzpunkte 188°. Mit $Ba(OH)_2$ versetzt konnte durch das Baryumsalz eine bessere Reinigung nicht erzielt werden, dagegen sublimierte sie in den für das Phtalsäure-Anhydrid so charakte-

ristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. Diese Nadeln in Wasser gelöst gaben nach dem Verdunsten des Wassers kleine Blättchen der Phtalsäure, dessen Pulver bei 203° schmolz, sodass ein Zweifel über das Oxydationsprodukt nicht mehr obwalten konnte. Aus der wässrigen Lösung erhielt ich noch eine gleiche Menge derselben Substanz; die Phtalsäure war deshalb das einzige fassbare Produkt und in vorwiegendem Masse entstanden.

Eine weitere Oxydation habe ich schon früher erwähnt und erübrigte es nur, den direkten Beweis für die vermuthete Thatsache zu erbringen. Zu diesem Zwecke erwärmte ich einen Teil des Anhydrids auf dem Wasserbade mit der 10fachen Menge concentrierter Schwefelsäure auf eine Temperatur von etwa 80°. Nach kurzer Zeit trat der Geruch nach schweflicher Säure auf, welcher nach etwa vier Stunden vollständig verschwand. Indessen resultierte in diesem Falle nicht die Säure $C_{11} H_8 O_4$, sondern eine Substanz, die in $H_2 SO_4$ nicht mehr zum Schmelzen zu bringen war. Es hatte offenbar eine zu weit gehende Oxydation stattgefunden. Eine neue Probe wurde deshalb nur etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung in Wasser geschüttet, abfiltriert, Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert, ergab die Säure mit dem Schmelzpunkt 223°; diese Substanz aetherificiert den entsprechenden Schmelzpunkt 159 — 160°, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,1417 gr Sebstanz ergab: 0,3462 gr CO_2
0,0728 gr $H_2 O$.

C = 66,64 %
H = 5,71 „.

Es berechnen sich für den Aethylaether der Säure $C_{11} H_8 O_4$:

C = 67,24 %
H = 5,17 „,

sodass die Einwirkung von Schwefelsäure in der angenommenen Weise bestätigt war.

Nachdem so auch dieser Teil der Reaktion klar gelegt war, konnte es nicht mehr schwer fallen, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylparaconsäure so zu leiten, dass vorwiegend das

weitere Oxydatationsprodukt entstand. Ich ging deshalb zum zweiten Teil der Untersuchung zur

III. Darstellung des zweiten Reaktionsproduktes

über.

Zwanzig gr Phenylparaconsäure wurden mit 200 gr concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von etwa 80° während 8 Stunden erwärmt. Nach Verlauf von einer halben Stunde trat schon der Geruch nach schwcflicher Säure auf, der auch während der ganzen Zeit nicht verschwand. Die Phenylparaconsäure löste sich rasch in der Schwefelsäure; die Lösung färbte sich anfangs hellroth, wurde dann dunkler und dunkler, bis sie zuletzt undurchsichtig wurde. Nach dem vollständigen Erkalten wurde sie in die 20fache Menge Wasser geschüttet, dabei soviel abgekühlt, dass die Temperatur nicht über 20° stieg, weil sich sonst ein weiteres Produkt bildet, was sich dadurch zeigt, dass die Flüssigkeit stark zu schäumen beginnt; der ausgefallene gelbe Körper wurde abgesaugt, was sich schwer bewirken lässt, da er sich auf dem Filter zu einer schleimigen Masse zusammenfügt, mit Aether einmal ausgeschüttelt, dann mit Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein grosser Teil in Lösung geht, heiss filtriert und diese Operation so lange wiederholt, bis nichts mehr in Lösung geht. Kocht man mit Eisessig, so zersetzt sich die Säure und aus der Lösung krystallisiert nichts, während bei gelinder Wärme die Säure in mikroskopischen, sternförmig gruppierten Nadeln auskrystallisiert. In vielen Fällen erhält man indessen das Anhydrid, welches man durch Alkali leicht in die Säure überführen kann.

Die so erhaltene Säure von der empirischen Zusammensetzung

$$C_{11} H_8 O_4$$

ist in allen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, löst sich leicht in Alkali, aus welcher Lösung sie mit Salzsäure unverändert wieder gefällt werden kann; in concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; aus dieser Lösung fällt nach dem Erwärmen ein Körper vom Schmelzpunkt 233°, welcher

nicht mehr in Alkali löslich ist und die empirische Formel $C_{11} H_6 O_3$ hat.

Die Säure zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 223°, indem sie unter starker Verkohlung teilweite in das Anhydrid übergeht, welches dann bei 251° schmilzt. Sublimiert bildet sich ebenfalls das Anhydrid in feinen, röthlich gefärbten gelben Nadeln, mit dem Schmelzpunkt 257°. Mit Metallsalzen giebt sie gelbe Niederschläge, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt sie, wie die primäre Säure, Phtalsäure. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,133 gr Substanz ergab: 0,314 gr CO_2
0,0462 gr H_2O.

C = 64,36 %
H = 3,84 „,

früher erhalten:

	I.	II.	III.
C =	65,51	65,19	65,20 %
H =	3,79	3,92	3,76 „.

Es berechnen sich für die Säure $C_{11} H_8 O_4$:

C = 64,70 %
H = 3,92 „.

Dass die Zahlen mehr Kohlenstoff und weniger Wasser zeigen, rührt daher, dass der Körper leicht Wasser abspaltet.

Der Aethylaether dieser Säure $C_{11} H_8 O_4 C_2 H_4$

entsteht schon beim längeren Kochen der Säure mit Alkohol, besser aber bei Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Einleiten von Salzsäuregas. Er schmilzt bei 159 — 160°, zersetzt sich leicht mit Wasser, krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in feinen Nadeln, die sich zu glänzenden Blättchen zusammenlegen, mit Na OH verseift, liefert er bei Zusatz von HCl die Säure zurück.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2192 gr Substanz = 0,5454 gr CO_2 und 0,1123 H_2O
II. 0,1417 „ „ = 0,3462 „ CO_2 „ 0,0728 H_2O.

C = 67,83 66,64 %
H = 5,70 5,71 „.

Es berechnen sich:

$C = 67,24\ \%$
$H = 5,17$ „.

Der Methylaether $C_{11}H_7O_4CH_3$

ensstebt auf ähnliche Weise, hat den Schmelzpunkt 173°, zersetzt sich sehr leicht mit Wasser, indem er vollständig verharzt, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, lässt sich mit Alkali verseifen und liefert beim Fällen mit Salzsäure die Säure $C_{11}H_8O_4$ zurück.

Die Analyse ergab:

0,2554 gr Substanz = 0,625 gr CO_2
0,1062 gr $H_2 \cdot O$.

$C = 66,75\ \%$
$H = 4,66$ „.

Es berechnen sich:

$C = 66,06\ \%$
$H = 4,57$ „.

Das Anhydrid $(C_{11}H_7O_3)_2O$

entsteht fast ausschliesslich, wenn man die Phenylparaconsäure mit Schwefelsäure länger erwärmt. Dasselbe bildet gelbe Nadeln, die in fast allen Lösungsmitteln unlösslich sind. In Alkali löst es sich leicht und erhält man beim Fällen mit Salzsäure die entsprechende Säure. Schmelzpunkt 257°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$C = 68,14\ \%$
$H\ \ 3,42$ „.

Es berechnen sich:

$C = 67,64\ \%$
$H = 3,69$ „.

Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure $C_{11}H_8O_4$.

Um zu konstatieren, ob in der Säure Hydroxylgruppen vorhanden waren, wurde ein Teil derselben mit Acetylchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre bis 100° auf dem Wasserbade erhitzt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck, der Inhalt

hatte sich stark zersetzt und wurde mit Alkohol ausgekocht; aus der Lösung fiel mit Wasser ein gelber krystallinischer Körper, der sich schwer umkrystallisieren liess mit dem Schmelzpunkt 233°. Die Analyse ergab:

0,16 gr Substanz: 0,4126 gr CO_2
0,0455 gr H_2O,

woraus sich berechnen:

C = 70,33
H = 3,15,

welches der Formel $C_{11} H_6 O_3$ entspricht, für welche sich berechnen:

C = 70,97
H = 3,22,

sodass das Acetylchlorid nur eine Wasserabspaltung bewirkt hatte.

Darstellung von Metallsalzen.

Zur besseren Charakterisierung der Säure wurde versucht, charakteristische Metallsalze darzustellen und bot das Verhalten der Säure gegen Alkali einen Anhalt, um zwei Reihen von Salzen zu vermuthen. Ueberschüttet man nämlich die Säure $C_{11} H_8 O_4$ mit Natronlauge, so löst sie sich anscheinend nur schwer darin auf. Erhitzt man nun mit wenig Wasser, so löst sich alles; aus der Lösnng aber krystallisiert eine gelbe Verbindung in feinen mikroskopischen Nadeln. Dieselbe entsteht nicht, wenn man viel Alkali anwendet. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass zuerst ein saures Salz gebildet wurde, was bei weiterer Behandlung in das neutrale Salz übergeht. Eine Analyse des so erhaltenen Produktes auf Natrium lieferte folgende Zahlen:

0,3754 gr Substanz gaben 0,0500 gr Na Cl.

Das entspricht:

5,28 % Na;

für das saure Salz berechnen sich:

5,34 %,

sodass wirklich ein saures Salz der Verbindung vorlag.

Theoretischer Teil.

Die Konstitution der Phenylparaconsäure ist von den Entdeckern bereits fettgestellt und ist ihrer Entstehung gemäss folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH(COOH)\,CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\quad\;\; O \text{———————} CO \end{array}$$

Zu derselben Formel gelangte auch Hugo Erdmann[1] bei seinen Untersuchungen über diese Säure, sodass dieselbe wohl als sicher angenommen werden kann.

Von dieser Formel aus kann man zu verschiedenen Körpern gelangen, wie ich das in der Einleitung bereits dargelegt habe. Hier dürfte es sich vor allem darum handeln nachzuweisen, welche Formel den erhaltenen Verbindungen am meisten entspricht und welche die Reaktionen am einfachsten erklärt.

Es sei mir deshalb gestattet, zuerst das Indonaphtenderivat näher ins Auge zu fassen, um nachzuweisen, dass an einen solchen Körper nicht zu denken ist.

Betrachtet man die Formel desselben, wie sie nachstehend, durch Wasserabspaltung entstanden, gegeben ist,

$$\begin{array}{l} \qquad\quad\;\; CO \\ C_6H_4 \!<\qquad\!> CH - CH_2 \\ \qquad\quad\;\; CH \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\quad\;\; O \text{————} CO, \end{array}$$

so müsste ein Lacton vorliegen mit den bekannten charakteristischen Eigenschaften der Lactone. Diese fehlten indessen dem erhaltenen Körper vollkommen, denn mit Alkali gab sie nicht das Salz der entsprechenden Oxysäure, sondern das Salz der einfachen Säure. Ausserdem aber zeigte sich der Säurecharakter in der Aetherbildung in so ausgeprägter Weise, dass an die vorstehende Formel nicht zu denken war. Es blieb also nur noch die andere Umwandlung über, da das Naphtalinderivat den säureartigen Charakter zeigt, wie es folgende Formel darstellt:

---

[1]) Berichte XVIII. p. 415.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH = C - COOH \\ | \\ CO - CH_2 \end{matrix}$$

Der Reaktionsvorgang musste also ebenso verlaufen sein, wie bei der Isophenylcrotonsäure, nur dass hier die Carbonylgruppe haften geblieben war. Danach zu urteilen, hätte keine Carbonylgruppe, sondern eine C (OH) Gruppe vorhanden sein, die Formel also folgendermassen sich gestalten müssen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH = C - COOH \\ | \\ C(OH) = CH . \end{matrix}$$

Es widerspricht nichts dieser Annahme, wiewohl das ganze Aussehen auf eine Ketongruppe schliessen liess. Bei dieser Konstitution erklärte sich indessen die Nichteinwirkung der Ketonreagentien von selbst. Hieraus konnte auch ferner die leichte Anhydritbildung eine Erklärung finden, indem nach Art der Dilactylsäurebildung zwei Moleküle der Säure unter Wasserabspaltung zusammengetreten waren, wie es folgende Formel veranschaulicht:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH = C - COOH \\ | \\ C(OH) = CH \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH - C(OH) \\ | \\ HOOC - C = CH \end{matrix} > C_6H_4 \; - H_2O$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH = C - CO \\ | \\ C(OH) = CH \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ O \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CH = C \\ | \\ HOOC - C = CH \end{matrix} > C_6H_4 ,$$

sodass zwar kein Anhydrid aber eine dem Anhydrid gleich zusammengesetzte Verbindung gebildet war. Indessen zeigte das Anhydrid nicht mehr den säureartigen Charakter; die Bildung eines solchen Körpers geht auch noch verhältnissmässig schwer vor sich und hätte leicht den betreffenden sauren Aether geben müssen. Aber bei den vielen Aetherificierungen ist mir keine Thatsache bekannt geworden, welche für das Bestehen des sauren Aethers hätte sprechen können. Alle Reaktionen deuteten vielmehr darauf hin, dass man es mit einem Körper zu thun hatte, der ähnlich wie eine zweibasische Säure, welche die Carbonylgruppen in der

Orthostellung hat, zusammengesetzt war. Es wies nicht allein die leichte Anhydridbildung darauf hin, sondern auch die Salzbildungen, die zwar nicht rein erhalten werden konnten, die aber die doppelte Basicität wahrscheinlich machten. Es zeugt auch das Verhalten der durch Oxydation erhaltenen Säure gegen Alkali hierfür, wie das saure Natriumsalz einen direkten Beweis liefert, wenn man nicht annimmt, dass die Bildung des sauren Salzes nach Art jener der Essigsäure vor sich geht.

Es fragt sich nun, ob die Bildung einer solchen zweibasischen Säure aus der Phenylparaconsäure leicht abgeleitet werden kann. Bekanntlich entsteht die Phenylparaconsäure aus der betreffenden γ Oxysäure durch Wasserabspaltung. Dass nun eine Wiederaufnahme von Wasser mittels concentrierter Säure stattfindet, ist mehrfach beobachtet worden, sodass es nicht ausgeschlossen erscheint, dass auch hier zuerst eine Rückbildung der Oxysäure von folgender Formel stattgehabt hat:

$$C_6H_5 — CHOH — CH — (COOH) — CH_2 — COOH.$$

Spaltet diese nun Wasser ab, ohne dass dadurch eine Carbonylgruppe benutzt wird, so entstehen freie Valenzen, die die Aneinanderlagerung zweier Moleküle bedingen, ebenso wie durch Austritt von Bromwasserstoff das Dibenzyldicarbonsäure-Anhydrid aus Phenylbromacetonitril entsteht, sodass Anfangs folgende Verbindung entsteht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 — CH — C — (COOH) — CH_2\,COOH \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\; | \\ C_6H_5 — CH — C — (COOH)\,CH_2 — COOH\,, \end{array}$$

welche durch sofortige nochmalige doppelte Wasserabspaltung und Ringbildung in folgende Formel übergeht:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO —— CH_2 \\ \qquad\; / \qquad\qquad | \\ C_6H_4 — CH — C — COOH \\ \qquad\qquad | \qquad | \\ C_6H_4 — CH — C — COOH \\ \qquad\; \backslash \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CO —— CH_2\,. \end{array}$$

Durch Wasseraufnahme liesse sich in derselben Weise die Bildung der Isophenylcrotonsäure aus der Phenylparaconsäure er-

klären und ist hier um so wahrscheinlicher, als dann die Analogie mit der Bildung des α Naphtols deutlich hervortritt.

Aber selbst in dem Falle, dass man eine solche durch Wasseraufnahme gegebene Interpretation nicht zugeben will, ist die Aneinanderschliessung zweier Moleküle im Momente des Wasseraustritts nicht unmöglich, sondern sehr wahrscheinlich, wie es bei freiwerdenden Valenzen stets der Fall ist, sodass dadurch ein Kohlenwasserstoff entstanden wäre, welcher zwei Naphtalinringe trägt.

Die so gewonnene Foımel steht mit allen Reaktionen in Einklang, muss leicht als Orthodicarbonsäure das Anhydrid bilden, welches ebenso leicht in die Säure wieder zurückverwandelt wird, mit Salzen der Metalle die sauren und neutraleu Salze bilden, während die sauren Aether auch bei diesen schwer darstellbar sind. Selbstverständlich muss auch aus diesem Körper bei der Oxydation Phtalsäure entstehen, weil er eine Dinaphtoesäure ist, sodass diese Formel vor der einfachen den Vorzug verdienen dürfte. Danach wäre also das zuerst erhaltene Anhydrid constituiert:

$$\begin{array}{lllll} & C(OH) & = & CH & \\ C_6H_4< & & & | & \\ & CH & - & C - CO & \\ & | & & | & >O \\ & CH & - & C - CO & \\ C_6H_4< & & & | & \\ & C(OH) & = & CH\,. & \end{array}$$

Dass aus einem so constituierten Anhydrid leicht das Imid gebildet werden kann, ähnlich wie es in der Naphtalsäure oder in der Pyrentetracarbonsäure geschieht, ist ohne weiteres verständlich, sowie das Entstehen des Imidsalzes, wie es folgende Formeln ausdrücken:

$$\begin{array}{llll} & C(OH) & = & CH \\ C_6H_4< & & & | \\ & CH & - & C - COOH \\ & | & & | \\ & CH & - & C - COOH \\ C_6H_4< & & & | \\ & C(OH) & - & CH \end{array}$$

Säure $(C_{11}H_8O_3)_2$

$$
\begin{array}{llcll}
 & C(OH) & = & CH & \\
C_6H_4< & & & | & \\
 & CH & - & C - CO & \\
 & | & & | & >NH \\
 & CH & - & C - CO & \\
C_6H_4< & & & | & \\
 & C(OH) & - & CH &
\end{array}
$$

Imid,

in welchem das H Atom durch Metall ersetzbar ist.

Aus diesen Formeln ergeben sich dann leicht jene für die Aether und für die Säure $C_{11}H_8O_4$, deren Konstitution dann folgende sein müsste:

$$
\begin{array}{llcl}
 & C(OH) & = & C(OH) \\
C_6H_4< & & & | \\
 & CH & - & C - COOH \\
 & | & & | \\
 & CH & - & C - COOH \\
C_6H_4< & & & | \\
 & C(OH) & - & C(OH).
\end{array}
$$

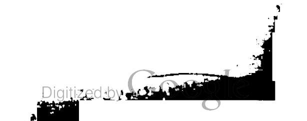
Auch diese bildet leicht das Anhydrid und die sauren Salze. Als γ Lactonsäure müssen dieselben leicht Wasser abspalten und so übergehen in den Körper

$$(C_{11}H_6O_3)_2$$

dem danach folgende Konssitution zukommen würde:

$$
\begin{array}{llcll}
 & \overline{} & & & - O \\
 & C & = & C(OH) & | \\
C_6H_4< & & & | & | \\
 & CH & - & C - & CO \\
 & | & & | & \\
 & CH & - & C - & CO \\
C_6H_4< & & & | & | \\
 & C & = & C(OH) & | \\
 & \underline{} & & & - O.
\end{array}
$$

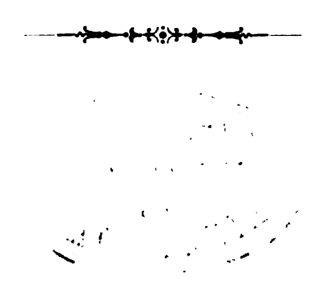
Indessen ist es immerhin möglich, dass die einfachen Säuren für sich bestehen können, sodass auch ihr Lacton die einfache Formel enthält. Jedenfalls aber liegen in den Verbindungen Naphtaline und keine Indonaphtenderivate vor, sodass die Frage in dieser Richtung entschieden sein dürfte, wiewohl es leider nicht gelang, zu einem bekannten Körper zu gelangen, der alle Zweifel ausgeschlossen hätte.

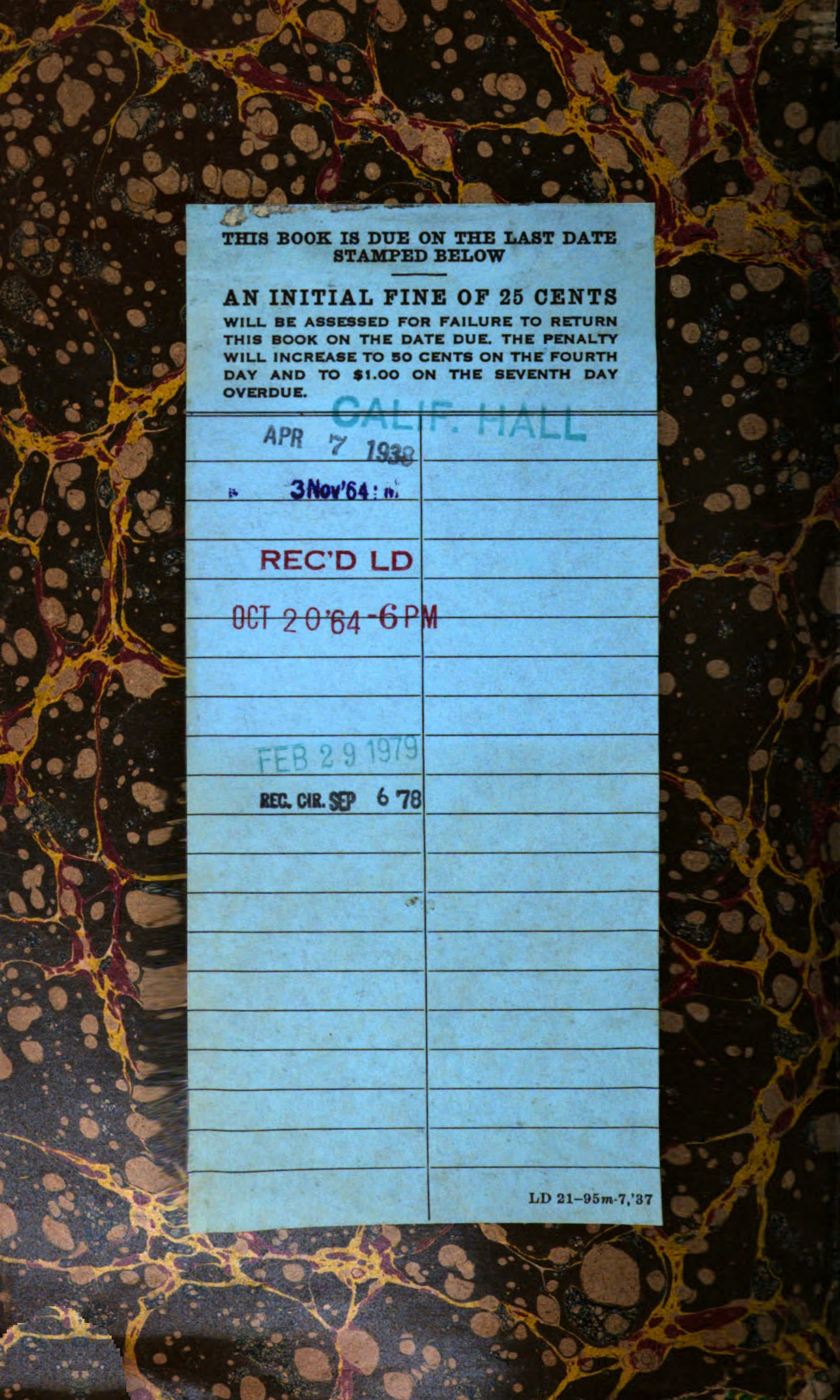


Die vorstehende Arbeit habe ich während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität zu Marburg gemacht und sage ich dem Direktor desselben

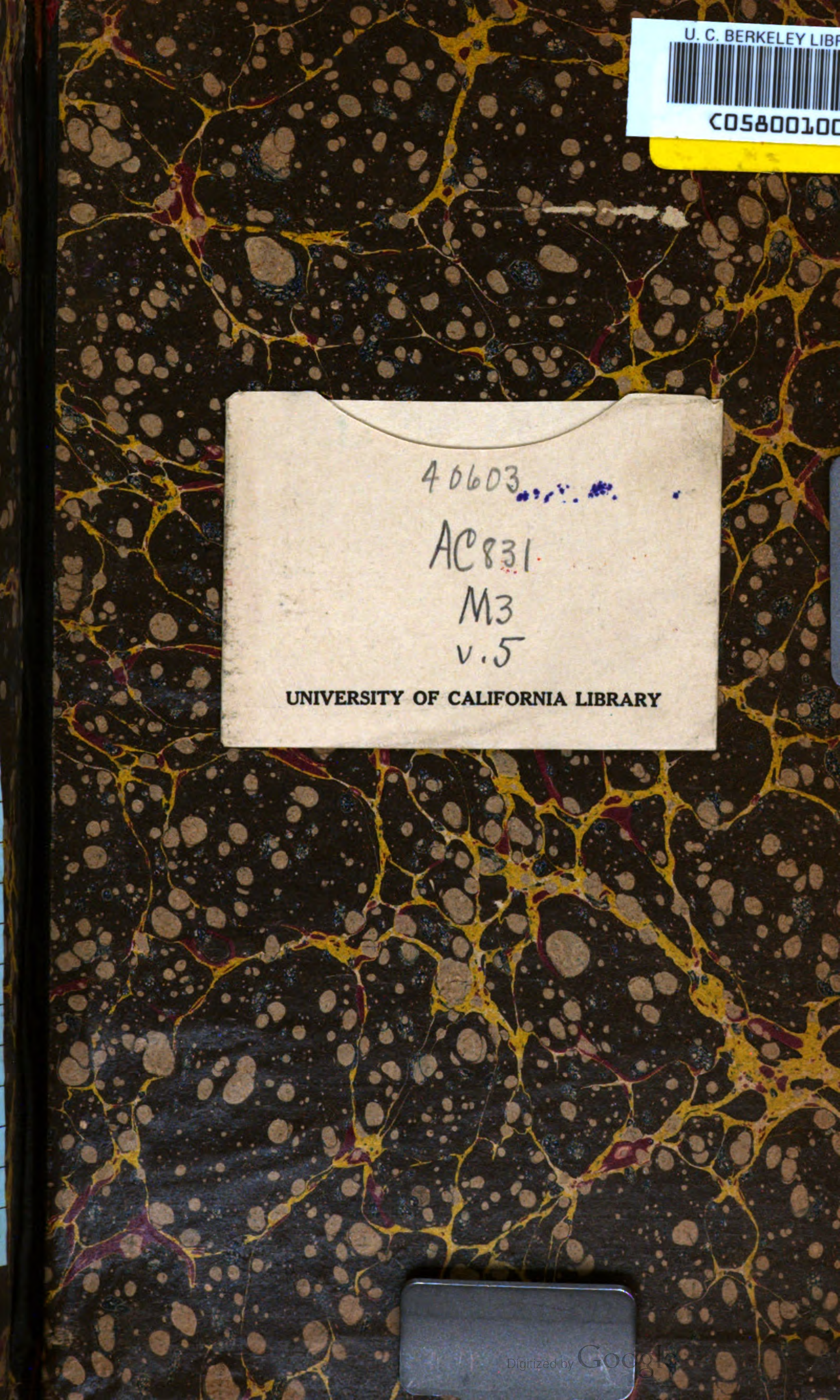
Herrn Professor Dr. Th. Zincke

für das grosse Wohlwollen, welches er mir während dieser Zeit bewiesen hat, meinen verbindlichsten Dank.





THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW
AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN
THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY
WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH
DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY
OVERDUE.
CALIF. HALL
APR 7 1938
3Nov'64
REC'D LD
OCT 20'64-6PM
FEB 29 1979
REC. CIR. SEP 6 '78
LD 21-95m-7,'37


U. C. BERKELEY LIBR
C05800100
40603
AC831
M3
v.5
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
Digitized by Google

